

Requested Patent: JP6172594A  
Title: POLYETHYLENE COMPOSITION ;  
Abstracted Patent: JP6172594 ;  
Publication Date: 1994-06-21 ;  
Inventor(s): MORIMOTO TOSHIKUMI; others: 02 ;  
Applicant(s): NIPPON PETROCHEM CO LTD ;  
Application Number: JP19920350997 19921204 ;  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08L23/04; C08F4/654; C08F210/02 ;  
Equivalents: JP3372074B2 ;

#### ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the title composition excellent in melt elasticity, flow properties, etc., also excellent in especially mechanical properties at low temperatures and suitable for the production of, e.g. a large blow molding.

CONSTITUTION: The composition comprises 1-50wt.% high-molecular-weight ethylene (co)polymer (A) of an intrinsic viscosity  $\eta_{sp}$  of 9-45dL/g and a density  $d_2$  of 0.890-0.935g/cm<sup>3</sup>, and 99-50wt.% low-molecular-weight ethylene (co)polymer (B) having an intrinsic viscosity  $\eta_{sp}$  of 0.3-3.0dL/g and a density  $d_2$  of 0.890-0.98g/cm<sup>3</sup> and having a ratio S ( $I_b/I_a$ ) equal to or smaller than that calculated according to formula I wherein  $I_a$  is the area under an elution temperature vs. elution amount curve as determined by the continuous temperature-rise elution fractionation method at an elution temperature of 90 deg.C, and  $I_b$  is the area over this curve at an elution temperature of 25-90 deg.C, and having an ortho-dichlorobenzene-solubles W (wt.%) below W<sub>1</sub> as determined from formula II and has an intrinsic viscosity  $\eta_{sp}$  of 1-10dL/g, a density  $d_2$  of 0.890-0.970 and an N-value as determined from formula III of 1.7-3.0.

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-172594

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(5)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 23/04	L C D	7107-4 J		
C 08 F 4/654	M F G	9053-4 J		
210/02	M I M	9053-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全17頁)

(21)出願番号 特願平4-350997

(22)出願日 平成4年(1992)12月4日

(71)出願人 000231682  
 日本石油化学株式会社  
 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

(72)発明者 森本 敏文  
 神奈川県横浜市港南区大久保3-35-2

(72)発明者 池上 昇  
 神奈川県茅ヶ崎市浜之郷374-8

(72)発明者 久保 国道  
 東京都目黒区八雲1-7-17

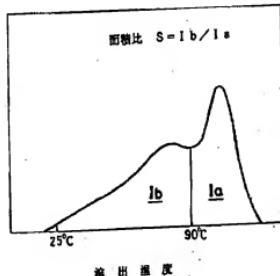
(74)代理人 井理士 前島 幸

(54)【発明の名称】ポリエチレン組成物

## (57)【要約】

【目的】分子量分布が広く、溶解弾性、流動特性、機械特性等のバランスに優れ、特に低温時の機械的特性に優れた、大型中空成形品に適するポリエチレン組成物を提供する。

【構成】連続昇温溶出分別法(TREF)の溶出温度-溶出量曲線における、90℃以上の溶出量に対する90℃以下の溶出量の面積比およびオルソジクロロベンゼン可溶分がそれぞれ特定の関係を満足するエチレン系重合体からなる低分子量成分と、相対的に高分子量のエチレン系重合体とからなる特定のポリエチレン組成物。



(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (I) 下記(a)および(b)を満足する高分子量のエチレン単独重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 ～ 50重量%。

(a) 極限粘度 ( $\eta_1$ ) 9.0 ～ 4.5 dl/g

(b) 密度 (d<sub>1</sub>) 0.890 ～ 0.935 g/cm<sup>3</sup>

および (II) 下記(c)～(f)を満足する低分子量のエチレン単独重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 9.9 ～ 50重量%

(c) 極限粘度 ( $\eta_2$ ) 0.3 ～ 3.0 dl/g

(d) 密度 (d<sub>2</sub>) 0.890 ～ 0.980 g/cm<sup>3</sup>

(e) 遠続界温溶出分別法による溶出温度 - 溶出量曲線に\*

$$N\text{-値} = \frac{\log(\tau_{150}/\tau_{20})}{\log(\tau_{150}/\tau_{20})}$$

[ここで、 $\dot{\gamma}$  : 見かけの剪断速度 (sec<sup>-1</sup> @ 210°C)、 $\tau$  : 見かけの剪断応力 (dyne/cm<sup>2</sup> @ 210°C); 添字 20, 150 はそれぞれ試験圧力 2.0 kg/cm<sup>2</sup>, 150 kg/cm<sup>2</sup> を示す。]

【請求項2】 前記高分子量のエチレン単独重合体もしくはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体および/または低分子量のエチレン単独重合体もしくはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を、ハログン化マグネシウム化合物を含む高活性の齐聚ー系触媒で製造することを特徴とする請求項1に記載のポリエチレン組成物。

【請求項3】 前記高分子量のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体および低分子量のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体が、エチレンと炭素数 3 ～ 18 の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体からなることを特徴とする請求項1または2に記載のポリエチレン組成物。

## 【明細書の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、溶融弾性（メルトテンション、ダイスウェル比等）、流動特性（加工特性等）、機械特性（耐衝撃性、引張強度等）に優れ、分子量分布のきわめて広いポリエチレン組成物に關し、特に低温時の機械的特性に優れ、メルトテンション、ダイスウェル比が大きいところから、ガソリンランクなどの大型中空成形品、大口径パイプなどの押出成形品等に適用するポリエチレン組成物に関する。

## 【0002】

【從来の技術】 従来、流動特性を改良する目的でエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の分子量分布を広くする方法が報告されている（例は特開昭57-21409号公報、特公昭63-47741号公報等）が、このように単に分子量分布を広くするのみでは、溶融弾性や機械的特性、特に低温時の機械的特性は改善されず、かえって大幅に低下する。また機械的特性および流動特性の改良については、高分子量成分と低分子量成分とからなる

\*において、溶出温度 90°C 以上の曲線下の面積 I<sub>a</sub> に対する溶出温度 2.5 ～ 90°C の該面積 I<sub>b</sub> の比 S (I<sub>b</sub>/I<sub>a</sub>) が次式から計算される S<sub>1</sub> 以下、

$$S_1 = 20\eta_1^{-0.5} \exp[-50(d_1 - 0.900)]$$

(f) 25°C オルソジクロロベンゼン可溶分 W 重量% が次式から計算される W<sub>1</sub> 以下、

$$W_1 = 100\eta_1^{-0.5} \exp[-50\eta_1^{-0.5}(d_1 - 0.900)]$$

からなる混合物であって、かつ該混合物の極限粘度 ( $\eta$ ) が 1 ～ 1.0 dl/g、密度 (d) 0.890 ～ 0.97

0 g/cm<sup>3</sup> および次式数 1 から計算される N-値が 1.7 ～ 3.0 であるポリエチレン組成物。

【数1】

10

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の高分子量成分の短鎖分岐度を特定し、かつ高分子量成分に短鎖分岐が多く導入して、機械的特性、流動性のみならず、耐振応力・亜裂性 (ESCR) も改良する試みがなされている（特開昭54-100444号公報、特公昭64-7096号公報）。しかし、これにおいても機械的特性、特に低温時の機械的特性や溶融弾性は満足し得るものではない。更に、特開平2-305811号公報においては、耐衝撃性、ESCR、ビンチオフ融着性を改良する目的で、触媒と2段重合の重合条件を特定する方法が提案されているが、この方法では、ESCR や溶融弾性の点で若干の改良がみられるが、機械的特性、特に低温時の機械的特性を改善するには不十分である。その他にも、中空成形用ポリエチレン組成物として、耐ドローダウン性、ダイスウェル比や ESCR を改良したもの（特開昭59-89341号、特開昭60-20946号公報等）が開示され、また2段重合法の欠点を改善する方法として3段重合法が提案されている（特公昭59-10724号、特開昭62-25105号、同62-25106号、同62-25107号、同62-25108号、同62-25109号公報等）。これらにおいても、前記溶融弾性や流動特性は未だ不十分であり、特に低温時の機械的特性には改善がみられない。

## 【0003】

【明細書が解決しようとする課題】 本発明は上記の点に鑑み、溶融弾性（メルトテンション、ダイスウェル比等）、流動特性（加工特性等）、機械特性（耐衝撃性、引張強度等）等の各種物性のバランスに優れ、分子量分布のきわめて広いポリエチレン組成物であって、特に低温時の機械的特性に優れ、メルトテンション、ダイスウェル比

50

(3)

3

が大きいため、ガソリンタンクなどの大型中空成形品、大口径パイプなどの押出成形品等に適するポリエチレン組成物を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記の目的に沿って観察検討した結果、特定の高分子量成分と、分子間の短鎖分岐分布がわざわざ広い特定のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体または短鎖分岐の存在しないエチレン単独重合体からなる低分子量成分とを配合することにより、溶融弾性、流動特性、機械的特性等の各種物性のバランスに優れ、特に低温時の機械的特性に優れたポリエチレン組成物が得られることを見出しており本発明に到達した。すなわち本発明は、

- (I) 下記(a)および(b)を満足する高分子量のエチレン単独重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 1~5.0重量%
- (a) 極限粘度 ( $\eta_1$ ) 9~4.5 dl/g
- (b) 密度 (d<sub>1</sub>) 0.890~0.935 g/cm<sup>3</sup> および
- (II) 下記(c)~(f)を満足する低分子量のエチレン单\*

$$N\text{-値} = \frac{\log(\tau_{150}/\tau_{20})}{\log(\tau_{150}/\tau_{20})}$$

[ここで、 $\dot{\gamma}$ : 見かけの剪断速度 (sec<sup>-1</sup> @210°C)、 $\tau$ : 見かけの剪断応力 (dyne/cm<sup>2</sup> @210°C); 添字 20, 150 はそれぞれ試験圧力 2.0 kg/cm<sup>2</sup>, 1.50 kg/cm<sup>2</sup>を示す。]

【0006】以下に本発明の内容を詳述する。本発明の高分子量成分 (I) とは、エチレン単独重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体であり、該共重合体の $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数 3~18 のものが用いられ、特に炭素数 4~10 のものが機械的特性の点から好ましい。具体的には、1-ブテン、1-ペニン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペニン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等が挙げられる。なお $\alpha$ -オレフィンは 2 種以上併用しても差し支えない。上記高分子量成分 (I) であるエチレン単独重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、(a) 極限粘度 ( $\eta_1$ ) が 9.0~4.5 dl/g、好ましくは 1.0~4.0 dl/g、更に好ましくは 1.2~4.0 dl/g の範囲のものが用いられる。 $\eta_1$  が 9.0 dl/g 未満では、得られた組成物の溶融弾性および機械的特性が低下し、また 4.5 dl/g を超えると、成形品の表面荒れやフィッシュアイの発生など成形加工性が低下する。また成分 (I) の密度 (d<sub>1</sub>) は、0.890~0.935 g/cm<sup>3</sup> が用いられる。d<sub>1</sub> が 0.890 g/cm<sup>3</sup> 未満のものは製造が困難である上に、得られた組成物のベタつきの原因となるため好ましくない。一方 d<sub>1</sub> が 0.935 g/cm<sup>3</sup> を超えるときは、組成物の機械的特性、特に低温時の機械的特性が低下するため

\* 独重合体 またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 9.9

~5.0 重量%

(c) 極限粘度 ( $\eta_1$ ) 0.3~3.0 dl/g(d) 密度 (d<sub>1</sub>) 0.890~0.980 g/cm<sup>3</sup>(e) 連続昇温溶出分別法による溶出温度-溶出量曲線において、溶出温度 90°C 以上の曲線の面積 I<sub>a</sub> に対する溶出温度 25~90°C の該面積 I<sub>b</sub> の比 S (I<sub>b</sub>/I<sub>a</sub>) が次式から計算される S 以下、

$$S_1 = 20 \eta_1^{-1} \exp [-50(d_1 - 0.900)]$$

10 (f) 25°C オルソジクロロベンゼン可溶 W 重量% が次式から計算される W: 以下、

$$W = 20 \eta_1^{-0.5} \exp [-50 \eta_1^{0.5} (d_1 - 0.900)]$$

からなる混合物であって、かつ該混合物の極限粘度 ( $\eta_1$ ) が 1~1.0 dl/g、密度 (d<sub>1</sub>) 0.890~0.97 0 g/cm<sup>3</sup> および次式数 2 から計算される N 一値が 1.7~3.0 であるポリエチレン組成物を提供するものである。

【0005】

【数 2】

好ましくない。

【0007】本発明の低分子量成分である成分 (II) 30 は、エチレン単独重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体である。エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の $\alpha$ -オレフィンとしては、成分 (I) の場合と同様に炭素数 3~18 のものが使用され、好ましくは炭素数 4~10 であり、特に前記同様 1-ブテン、1-ペニン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペニン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等が機械的特性などの点で好ましい。なお $\alpha$ -オレフィンは 2 種以上併用しても差し支えない。上記成分 (I) の (c) 極限粘度 ( $\eta_1$ ) が 0.3~3.0 dl/g の範囲であり、好ましくは 0.6~3.0 dl/g の範囲である。 $\eta_1$  が 0.3 dl/g 未満では、得られた組成物の機械的特性、特に低温時の機械的特性が低下し、一方 3.0 dl/g を超えると、その流動特性が低下するのでいずれも好ましくない。また成分 (II) の (d) 密度 (d<sub>1</sub>) は、0.890~0.980 g/cm<sup>3</sup> の範囲、好ましくは 0.900~0.976 g/cm<sup>3</sup> の範囲が用いられる。d<sub>1</sub> が 0.890 g/cm<sup>3</sup> 未満のものは製造が困難である上に、得られた組成物のベタつきの原因となるので好ましくない。他方 0.980 g/cm<sup>3</sup> を超えるときは、製造が困難であるのみならず、得られた組成物の機械的特性が低下するため同様に好ましくない。

【0008】本発明で用いる成分(II)に関する前記(e)の条件は、短鎖分子が多く含む高分子度成分は溶剤中へ低温で溶解するが、短鎖分子の少ない低分子度成分は高温でなければ溶剤に溶解しない性質を利用して、分子分布を定量的に規定したのである。すなわち溶剤への溶解温度から分子分布を測定する L. Wild らの連続昇温溶出分別法 (Temperature Rising Elution Fractionation (TREF) : Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition, Vol. 20, 441-455 (1982)) による溶出温度-溶出量曲線において、溶出温度 90°C 以上の曲線の面積 I a と溶出温度 25 ~ 90°C の面積 I b との間に特定の関係が成立することが必要であり、本発明においては図 1 の模式図に示される面積比 S = I b / I a の値が次式から求められる S 以下でなければならぬ。

$$S_1 = 20 \eta^{-1} \exp [-50(d_1 - 0.900)]$$

S の値が S<sub>1</sub> を超えると、分子分布がほぼ均一に近づく結果、機械的特性、特に低温時の機械的特性に対してきわめて有効な高分子度成分が相対的に減少することとなり好ましくない。

【0009】本発明で使用する成分(II)の (f) 25°C オルソジクロロベンゼン可溶分は、溶出温度が過ぎて上記の連続昇温溶出分別法では定量され得ない程度に、きわめて多量の分子を有する成分の量を表すもので、極限粘度および密度に対応した特定の値が必要である。しかしながら、これはまた有用でない低分子量成分の存在を示すものもあり、この低分子量成分はできるだけ排除することが必要である。このためには、該可溶分 W% 量% が次式から求められる W: 以下でなければならない。好ましくは W: 以下である。

$$W_1 = 100 \eta^{-1} \exp [-50 \eta^{-1} (d_1 - 0.900)]$$

$$W_2 = 90 \eta^{-1} \exp [-50 \eta^{-1} (d_1 - 0.900)]$$

W の値が W<sub>1</sub> 以上には、きわめて多量の分子を有する成分の外に有用でない低分子量成分が存在することを示しており、機械的特性、特に低温時の機械的特性が低下することになる。

【0010】本発明における成分(I)と成分(II)との配合割合は、成分(I) 1 ~ 50 重量%、成分(II) 9 ~ 50 重量% である。特にガソリンタンクなどの大型中空成形品については、それぞれ 30 ~ 50 重量% および 70 ~ 50 重量% が好ましい。成分(I)の量が 1 重量%未満では溶融弹性および機械的特性、特に低温時の機械的特性が低下し、一方、50 重量% を超えるときは流動特性が低下するため、いずれも好ましくない。

【0011】本発明のポリエチレン組成物は、上記のように(I)、(II) 両成分の配合により得られるが、配合後の組成物の性状は特定の範囲になければならない。すなわちポリエチレン組成物の極限粘度 (η) は 1 ~ 10 dl/g であり、好ましくは 1.5 ~ 9 dl/g である。η が 1 dl/g 未満では溶融粘度および機械的特性、

特に低温時の機械的特性が低下し、一方、10 dl/g を超えるときは流動特性が低下するため、いずれも好ましくない。またポリエチレン組成物の密度 (d) は 0.890 ~ 0.970 g/cm<sup>3</sup> であり、好ましくは 0.900 ~ 0.970 g/cm<sup>3</sup> である。d が 0.890 g/cm<sup>3</sup> 未満では製造が困難である上に該組成物のベタつきの原因となり、また 0.970 g/cm<sup>3</sup> を超えるときは、機械的特性が低下する。更に、ポリエチレン組成物の N- 値が 1.7 ~ 3.0 であることが必要であり、好ましくは 1.7 ~ 2.8 である。N- 値が 1.7 未満では高融成形性が低下し、3.0 を超えるときはメルトフランクチャーが生じやすくなる。

【0012】本発明のポリエチレン組成物を製造する方法について、特に制限はない。例えば成分(I)および成分(II)をそれぞれ 1 段重合で単独に製造した後、公知の方法で両者を混合してもよく、または 2 段もしくはそれ以上の多段重合により、公知の重合方法で製造してもよい。前者の混合により製造する場合には、一輪もしくは二輪押出機またはパンパリーミキサーなどで混練する方法、あるいは溶液混合法など公知の方法を使用することができる。後者の多段重合による方法とは、複数個の反応器を使用して、例えば第 1 段の反応器を成分(I)に相当する高分子量の重合体の重合条件に保持し、第 2 段の反応器を成分(II)の低分子量重合体の重合条件に保持して、第 1 段で生成した重合体を連続的に第 2 段に流通させポリエチレン組成物を製造する方法である。ただし、(I)、(II) 各成分はいずれの反応器において製造されてもよく、製造順序・段数は特に限定されるものではない。上記いずれの場合も、反応式については特に制限はなく、スラリー法、気相法、溶液法、高圧イオン法など各種の方法を用いることができる。また重合触媒も特に制限はなく、例えばチグラー型触媒、フィリップス型触媒、カミンスキ型触媒などいすれば使用することができる。

【0013】触媒として特に好ましいものは固体担体に担持された高活性のチグラー型触媒であり、以下にその詳細を述べる。高活性チグラー型触媒は、無機質固体担体、例えば金属マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、各種アルミニナ、シリカ、シリカアルミニナ、催化マグネシウム等、またはマグネシウムカルシウム、ケイ素、アルミニウム、カルシウムから選ばれる元素を含む複塩、複酸化物、合水酸塩、含水ケイ酸塩等、更にはこれらの無機質固体担体を含酸素化合物、含硫黄化合物、炭化水素、ハログン化合物で処理または反応させたものなどの無機質固体担体に、遷移金属化合物、例えばチタン、バナジウム、ジルコニウム、クロム等の金属のハログン化物、アルコキシハログン化物、被化物、ハロゲン化酸化物等を担持させたものを固体成分として用い、これに第 I ~ IV 塗膜金属の有機化合物、好ましくは亜鉛またはアルミニウムの有機金属

化合物を組み合わせたもの、あるいはこれらを更にα-オレフィンと接触させて前処理したものなどであり、通常常酸媒活性が 5.0 g-ポリマー/g-触媒·hr/kg/cm<sup>2</sup>-オレフィン圧以上、好ましくは 1.0 g-ポリマー/g-触媒·hr/kg/cm<sup>2</sup>-オレフィン圧以上の中である。以上の中でも、ハロゲン化マグネシウムを含む高活性のチーグラ一型触媒が特に挙げられる。

[0014] 本発明のポリエチレン組成物においては、本発明の要旨を逸脱しない範囲で高・中・低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体、ポリプロピレン等の他のオレフィン系重合体、ゴム等または融化防止剤、界面活性剤、光安定剤、消泡剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、加工助剤、着色顔料等の公知の添加剤を配合して用いることができる。

[0015]

[実施例] 次に本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。まず、本発明で使用する試験法を示す。

(1) 横限粘度

135℃デカリソルution液度で [η] を測定した。

$$N\text{-値} = \frac{\log(\tau_{150}/\tau_{20})}{\log(\tau_{150}/\tau_{20})}$$

[ここで、 $\dot{\tau}$ : 見かけの剪断速度 (sec<sup>-1</sup> @210℃)、 $\tau$ : 見かけの剪断応力 (dyn/cm<sup>2</sup> @210℃); 添字 20, 150 はそれぞれ試験圧力 2.0 kg/cm<sup>2</sup>、150 kg/cm<sup>2</sup>を示す。]

\*

(7) ハイロードメルトフロー (HLMFR)

JIS K 6760 に準拠して測定。(測定温度 190 ℃、荷重 21.6 kg)

(8) 引張強度 (YTS)

JIS K 6760 の規定による。(引張速度 5.0 mm/min, 試験片厚み 2 mm)

(9) 引張衝撃値 (TIS)

ASTM D 1822 に準拠して測定。(試験片厚み 1.5 mm)

(10) アイソット衝撃値 (ITS)

JIS K 7110 に準拠し、-40℃以下での方法により測定した。試料からプレスにより、厚み 3 mm のシートを作製する。試験片の形状は 2 号 A とする。試料の調製はいずれも 23℃、湿度 50% で 8.8 時間行った後、更に -40℃ に温度調節された低温室内に約 3 時間保持した後、低温室内で -40℃ で測定する。試験片はそれぞれ 5 個作製し、5 回の測定の平均値を用いる。

(11) メルトテンション (MT)

東洋精機(株)製のメルトテンションテスターにより測

\* (2) 密度

JIS K 6760 の規定による密度勾配管法 (23 ℃) で測定した。

(3) 連続昇温溶出分別法 (TREF)

前記の通り、L. Wild らの方法に従った。

(4) 連続昇温溶出分別法による面積比 (S)

前記および図 1 の通り。

(5) 25℃オルソジクロロベンゼン可溶分 (W)

試料 0.5 g を 20 ml のオルソジクロロベンゼン (O D C B) 中において、135℃で 2 時間加熱し、試料を完全に溶解した後、25℃まで 2 時間で冷却する。この溶液を 25℃で一晩放置後、テフロン製フィルターで濾過して濁液を採取し、赤外分光光度計でメチレンの非対称伸縮振動の波数 2950 cm<sup>-1</sup>に対する吸収を測定し、この結果からあらかじめ作成した検量線により濁液中の試料濃度を定量する。

(6) N-値

高化式フローテスター (島津製作所) を使用し樹脂温度 210℃で 2 mmφ × 40 mm のダイから押出し、低位

試験圧力 2.0 kg/cm<sup>2</sup> および高位試験圧力 15.0 kg/cm<sup>2</sup> での見かけの剪断速度を求め、次式式 3 により算出する。

【式 3】

定。(測定温度 190℃)

(12) ダイスウェル比 (DSR)

高化式フローテスターを用いて温度 210℃で試料を押出し、ストランドの径とダイの内径との比を求める。剪断速度が 100 sec<sup>-1</sup> に相当する押出速度で測定した。

(13) 剪断強度応力脆性 (ESCR)

JIS K 6760 による定ひずみ ESCR の F<sub>100</sub> の値を求める。

[0016] <実施例 1~8 および比較例 1~8 >

[高分子量重合体の製造] 内容積 50 l の複合型反応器を使用し、無水塩化マグネシウムを一成分とする固体担体に四塩化チタンを担持した固体触媒とトリエチルアルミニウム (TEA) の助触媒とを用いて、N<sub>2</sub> 霧閉気下で表 1 に示す重合条件で 1 段重合を行い、高分子量重合体 A<sub>1</sub>~A<sub>4</sub> を製造した。回収した重合生成物の物性を表 1 に示す。上記重合体のうち、A<sub>1</sub> および A<sub>2</sub> は本発明の基準を満足するが、A<sub>3</sub> および A<sub>4</sub> はそれれ横限粘度および密度の点で本発明の基準から外れるものである。

(低分子量重合体の製造) 上記高分子量重合体の場合と  
同様の反応器および同系統の触媒を用いて、N<sub>2</sub>雰囲気  
下で表2に示す重合条件で1段重合を行い、低分子量重  
合体B1～B5を製造した。回収した重合生成物の物性を  
表2に示す。上記重合体のうち、B1、B2およびB5は  
本発明の基準を満足するが、B3およびB4はそれぞれW  
およびSの値が本発明の基準から外れるものである。

[組成物の調製] 前記重合体を用い、溶液混合法により  
以下のブレンド条件でポリエチレン粗成物を調製して、  
実施例および比較例に供し、その物性を評価した結果を  
表3から表6に示した。

(ブレンド条件)

\* 雰囲気 : N<sub>2</sub>

溶媒 : キシレン (4.5 l)

試料量 : 合計 200 g

温度 : 200°C

時間 : 2時間

析出溶媒 : -20°Cメタノール (8 l)

洗浄溶媒 : ヘキサン

洗浄 : キシレン臭がなくなるまで

乾燥 : 室温から110°Cまで

10 ポリマー回収率 : ほぼ 100%

[0017]

\* [表1]

### 1段重合(1)

項目	単位	高分子量成分 A			
		A1	A2	A3	A4
(条件)					
重合溶媒量	l	30	30	30	30
溶媒の種類	—	ヘキサン	ヘキサン	ヘキサン	ヘキサン
エチレン量	—	← 重合圧力を保持 →			
コモノマー量	g	600	800	1200	0
コモノマー種類	—	ブチル-1	ブチル-1	ブチル-1	—
水素量(初期圧力)	kg/cm <sup>2</sup> G	0	0	0	0
固体触媒量	g	0.3	0.3	0.2	0.2
助触媒(TEA)量	mmol	1.8	1.8	1.8	1.8
重合温度	°C	50	40	75	85
重合圧力	kg/cm <sup>2</sup> G	8	8	8	8
重合時間	hr	1	1	1	1
生成量	kg	4.0	3.8	4.1	3.6
(物性)					
極限粘度	$\eta_1$ dl/g	19	23	8	9
密度	d <sub>1</sub> g/cm <sup>3</sup>	0.924	0.920	0.920	0.938

[表2]

[0018]

## 1段重合(2)

項目	単位	低分子量成分B				
		B1	B2	B3	B4	B5
(条件)						
重合溶媒量	1 kg	30 kg	30 kg	30 kg	30 kg	30 kg
溶媒の種類	-	ベンジル	ベンジル	ベンジル	ジエチル	ベンジル
エチレン量	-	←重合圧力を保持→				
コモノマー量	g	200	1600	1900	1200	1600
コモノマー種類	-	ブチル-1	ブチル-1	ブチル-1	ブチル-1	ベンジル-1
水素量(初期圧力)	kg/cm <sup>2</sup> G	3.1	2.0	2.1	1.4	2.0
固体触媒量	g	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
助触媒(TEA)量	mmol	18	18	18	15	18
重合温度	°C	80	60	60	170	70
重合圧力	kg/cm <sup>2</sup> G	8	7	7	20	7
重合時間	hr	1	1	1	1	1
生成量	kg	4.0	3.6	3.8	3.6	3.7
(物性)						
極端粘度	$\eta_2$ dl/g	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
密度	$d_2$ g/cm <sup>3</sup>	0.957	0.919	0.919	0.919	0.923
TREF面積比	S	-	0.69	4.4	4.1	6.7
$S_1$ (計算値)	-	0.83	5.5	5.5	5.5	4.5
25°C DDCB可溶分W	wt%	1.03	14.7	30.3	3.0	11.1
$W_1$ (計算値)	wt%	2.90	27.5	27.5	27.5	21.7

40 [表3]

[0019]

13  
1段重合ブレンド品の物性(1)

14

項目	単位	実施例			
		1	2	3	4
<高分子量成分A>					
Aの種類	-	A1	A1	A1	A2
極限粘度 $\eta_1$	dL/g	19	19	19	23
密度 $d_1$	g/cm³	0.924	0.924	0.924	0.920
組成比 $x_1$	wt%	15	16	12	15
<低分子量成分B>					
Bの種類	-	B1	B2	B5	B1
極限粘度 $\eta_2$	dL/g	1.4	1.4	1.4	1.4
密度 $d_2$	g/cm³	0.957	0.919	0.923	0.957
組成比 $x_2$	wt%	85	84	88	85
TREF 面積比 $S$	-	0.69	4.4	2.6	0.69
$S_1$ (計算値)	-	0.83	5.5	4.5	0.83
25°C ODCB可溶分 W	wt%	1.03	14.7	11.1	1.03
$W_1$ (計算値)	wt%	2.90	27.5	21.7	2.90
<ポリエチレン組成物>					
極限粘度 $\eta$	dL/g	4.08	4.23	3.44	4.71
HLMFR	g/10min	6.3	5.9	9.1	2.9
密度 $d$	g/cm³	0.952	0.920	0.923	0.951
N-値	-	2.33	2.30	2.28	2.58
引張降伏強さ YTS	kgf/cm²	280	130	140	280
引張衝撃値 TIS	kgf·cm/cm²	700	NB*	NB	900
7kgf・cm衝撃値 IIS (-40°C)	kgf·cm/cm²	60	NB	NB	95
熱伝導率 MT	W/mK	60	58	48	70
ダブルカーブ比 DSR	-	2.0	2.0	2.1	1.9
ESCR(定ひずみ、F <sub>50</sub> )	hr	200	>1000	>1000	500

\* NB: 破断せず

【0020】

40 【表4】

15 16  
1段重合ブレンド品の物性(2)

項目	単位	実施例			
		5	6	7	8
<高分子量成分A>					
Aの種類	-	A2	A2	A1	A1
極限粘度 $\eta_1$	dL/g	23	23	19	19
密度 d <sub>1</sub>	g/cm <sup>3</sup>	0.920	0.920	0.924	0.924
組成比 x <sub>1</sub>	wt%	10	10	33	40
<低分子量成分B>					
Bの種類	-	B2	B5	B1	B2
極限粘度 $\eta_2$	dL/g	1.4	1.4	1.4	1.4
密度 d <sub>2</sub>	g/cm <sup>3</sup>	0.919	0.923	0.957	0.919
組成比 x <sub>2</sub>	wt%	90	90	67	60
TREF 面積比 S	-	4.4	2.6	0.69	4.4
S <sub>1</sub> (計算値)	-	5.5	4.5	0.83	5.5
25°C ODCB可溶分 W	wt%	14.7	11.1	1.03	14.7
W <sub>1</sub> (計算値)	wt%	27.5	21.7	2.90	27.5
<ポリエチレン組成物>					
極限粘度 $\eta$	dL/g	3.57	3.60	7.25	8.42
HLMFR	g/10min	6.8	6.6	3.8	1.5
密度 d	g/cm <sup>3</sup>	0.919	0.923	0.946	0.921
N-値	-	2.54	2.55	2.53	2.60
引張降伏強さ YTS	kgf/cm <sup>2</sup>	120	140	230	120
引張衝撃値 TIS	kgf·cm/cm <sup>2</sup>	NB	NB	NB	NB
アソート衝撃値 IIS (-40°C)	kgf·cm/cm <sup>2</sup>	NB	NB	NB	NB
メチソジン	NT	g	55	56	65
ダブルル比 DSR	-	2.0	2.0	2.0	1.9
ESCR(定ひずみ、F <sub>sc</sub> )	hr	>1000	>1000	>1000	>1000

[0021]

【表5】

17 18  
1段重合ブレンド品の物性(3)

項目	単位	比較例			
		1	2	3	4
<高分子量成分A>					
Aの種類	-	A1	A1	A3	A3
極限粘度 $\eta_1$	dl/g	19	19	8	8
密度 d <sub>1</sub>	g/cm <sup>3</sup>	0.924	0.924	0.920	0.920
組成比 x <sub>1</sub>	wt%	16	16	43	43
<低分子量成分B>					
Bの種類	-	B3	B4	B1	B2
極限粘度 $\eta_2$	dl/g	1.4	1.4	1.4	1.4
密度 d <sub>2</sub>	g/cm <sup>3</sup>	0.919	0.919	0.957	0.919
組成比 x <sub>2</sub>	wt%	84	84	57	57
TREF 面積比 S	-	4.1	6.7	0.69	4.4
S <sub>1</sub> (計算値)	-	5.5	5.5	0.83	5.5
25°C ODCB可溶分 W	wt%	30.3	3.0	1.03	14.7
W <sub>1</sub> (計算値)	wt%	27.5	27.5	2.90	27.5
<ボリエチレン組成物>					
極限粘度 $\eta$	dl/g	4.22	4.23	4.22	4.23
HLMFR	g/10min	6.5	5.8	5.5	5.4
密度 d	g/cm <sup>3</sup>	0.920	0.920	0.941	0.919
N-値	-	2.28	2.30	2.03	2.02
引張降伏強さ YTS	kgf/cm <sup>2</sup>	120	120	210	110
引張衝撃値 TIS	kgf·cm/cm <sup>2</sup>	NB	NB	680	NB
ダイヤル衝撃値 IIS (-40°C)	kgf·cm/cm <sup>2</sup>	36	38	30	50
ガルテンション NT	g	42	44	26	24
ダイスケル比 DSR	-	1.9	1.9	1.4	1.4
ESCR(定ひずみ、F <sub>50</sub> )	hr	>1000	>1000	300	>1000

【表6】

[0022]

19 20  
1段重合ブレンド品の物性(4)

項目	単位	比較例			
		5	6	7	8
<高分子量成分A>					
Aの種類	—	A4	A4	A4	A4
極限粘度 $\eta_1$	dl/g	9	9	9	9
密度 $d_1$	g/cm <sup>3</sup>	0.938	0.938	0.938	0.938
組成比 $X_1$	wt%	37	37	70	80
<低分子量成分B>					
Bの種類	—	B1	B2	B1	B2
極限粘度 $\eta_2$	dl/g	1.4	1.4	1.4	1.4
密度 $d_2$	g/cm <sup>3</sup>	0.957	0.919	0.957	0.919
組成比 $X_2$	wt%	63	63	30	20
TREF 面積比 S	—	0.69	4.4	0.69	4.4
S <sub>1</sub> (計算値)	—	0.83	5.5	0.83	5.5
25°C ODCB可溶分 W	wt%	1.03	14.7	1.03	14.7
W <sub>1</sub> (計算値)	wt%	2.90	27.5	2.90	27.5
<ポリエチレン組成物>					
極限粘度 $\eta$	dl/g	4.20	4.21	6.70	7.50
HLMFR	g/10min	5.2	5.2	0.6	0.2
密度 d	g/cm <sup>3</sup>	0.950	0.926	0.944	0.934
N-値	—	2.07	2.06	1.90	1.70
引張降伏強さ YTS	kgf/cm <sup>2</sup>	250	140	210	170
引張衝撃値 TIS	kgf·cm/cm <sup>2</sup>	640	NB	NB	NB
アソート衝撃値 IIS (-40°C)	kgf·cm/cm <sup>2</sup>	32	34	60	65
マルチショット NT	g	28	26	35	36
ダイカール比 DSR	—	1.4	1.4	1.3	1.3
ESCR(定ひずみ、F <sub>sc</sub> )	hr	150	>1000	>1000	>1000

【0023】<比較例9～13>大型中空成形品を目的とした市販品のうち、下記諸項について評価した結果を表7に示した。

(1) ショウエックス 4551H (昭和電工(株))  
 (2) ハイゼックス 8200B (三井石油化工业(株))

40 (3) ユカロンHD BZ80  
 (4) 東燃ポリエチレン B5551  
 (5) ノバテック BR300

(三菱油化(株))  
 (東燃石油化学(株))  
 (三養化成工業(株))

【0024】

【表7】

## 市販品の物性

項目	単位	銘柄	比較例				
			9	10	11	12	13
極限粘度 HLMFR	dL/g g/10min	ショウゲン 4551H	2.64 4.5	3.05 4.4	3.47 6.4	2.60 4.6	2.52 8.2
密度 N-値	g/cm³ —	ハイゼックス 8200B	0.946 2.34	0.950 2.42	0.950 2.70	0.946 2.32	0.944 2.50
引張降伏強さ 引張衝撃値 アソート衝撃値 (-40°C)	YTS TIS IIS	kgf/cm² kgf·cm/cm² kgf·cm/cm²	240 530 36	250 800 36	240 660 36	240 520 35	220 460 32
耐熱性 ダイスケル比 ESCR(定ひずみ、F <sub>50</sub> )	MT DSR hr	g — 80	36 1.7 200	20 1.4 80	25 1.6 80	39 1.7 80	27 1.5 100

【0025】<実施例9、10>内容積70lの攪拌型反応器を使用し、無水塩化マグネシウムを一成分とする固体担体に四塩化チタンを担持した固体触媒とトリエチルアルミニウムの助触媒とを用いて、N<sub>2</sub>雰囲気下で表6に示す第1段の重合条件により、連続的に低分子量成分の重合を行った。これらの重合物を連続的に未反応ガス分離槽に導入して未反応ガスを分離した。引続き、内容積30lの攪拌型反応器を用いて、表8に示す第2段の重合条件で連続的に高分子量成分の重合を行った。各

段における重合生成物の量をそれぞれ熱収支から計算したが、その合計量は最終的に回収した重合生成物量と一致した。第1段および第2段反応器より回収した重合生成物の物性について、測定した結果を表9に示した。また第2段反応器で生成した高分子量成分の物性は計算により求めた。

【0026】

【表8】

## 2段重合条件(1)

項目	単位	実施例	
		9	10
<b>第1段重合(低分子量)</b>			
重合溶媒量	l/hr	70	70
エチレン量	kg/hr	3.0	3.2
コモノマー量	l/hr	0.36	0
コモノマー種類	—	7'γ-1	—
水素量	Nl/hr	90	70
固体触媒量	g/hr	0.6	0.6
助触媒(TEA)量	mmol/hr	21	21
重合温度	℃	80	80
重合圧力	kg/cm <sup>2</sup> G	10	10
重合時間	min	40	40
<b>第2段重合(高分子量)</b>			
エチレン量	kg/hr	1.3	0.9
コモノマー量	l/hr	0.03	0.02
コモノマー種類	—	7'γ-1	7'γ-1
水素量	Nl/hr	0	0
重合温度	℃	50	50
重合圧力	kg/cm <sup>2</sup> G	10	10
重合時間	min	25	25

[表9]

[0027]

## 2段重合品の物性(1)

項目	単位	実施例	
		9	10
<低分子量成分B>			
極限粘度 $\eta_2$	dl/g g/cm³	1.4 0.956	2.0 0.957
密度 $d_2$		85	91
組成比 $x_2$	wt%	—	0.06
TREF 面積比 S		0.39 0.87	0.58
$S_1$ (計算値)		—	—
25°C ODCB可溶分 W	wt%	1.11	0.46
$W_1$ (計算値)	wt%	3.08	1.26
<高分子量成分A>			
極限粘度 $\eta_1$	dl/g g/cm³	20 0.923	20 0.923
密度 $d_1$		15	9
組成比 $x_1$	wt%	—	—
<ポリエチレン組成物>			
極限粘度 $\eta$	dl/g g/10min	4.19 5.8	3.62 6.2
HLMFR		—	—
密度 d	g/cm³	0.951	0.954
N-値	—	2.38	2.20
引張降伏強さ YTS	kgf/cm²	280	290
引張衝撃値 TIS	kgf·cm/cm²	720	680
74°F 衝撃値 IIS (-40°C)	kgf·cm/cm²	70	70
熱伝導率 MT	W/mK	65	60
ダイスケル比 DSR	—	2.0	2.0
ESCR(定ひずみ、F <sub>50</sub> )	hr	250	150

【0028】<実施例11～15>内容積30lの攪拌40量をそれぞれ熱収支から計算したが、その合計量は最終的に回収した重合生成物量と一致した。第1段および第2段反応器より回収した重合生成物の物性について、測定した結果を表11に示した。また第2段反応器で生成した低分子量成分の物性は計算より求めた。

【0029】  
【表10】

【0028】<実施例11～15>内容積70lの攪拌型反応器を用いて表10に示す第2段の重合条件で連続的に低分子量成分の重合を行った。各段における重合生成物の

## 2段重合条件(2)

項目	単位	実施例				
		11	12	13	14	15
<b>第1段重合(高分子量)</b>						
重合溶媒量	l/hr	70	70	70	70	70
エチレン量	kg/hr	1.3	1.3	0.9	0.9	2.9
コモノマー量	l/hr	0.03	0.03	0.02	0.02	0.10
コモノマー種類	-	アツソ-1	アツソ-1	アツソ-1	アツソ-1	アツソ-1
水素量	Nl/hr	0	0	0	0	0
固体触媒量	g/hr	0.6	0.9	0.6	0.9	0.6
助触媒(TEA)量	mmol/hr	21	21	21	21	21
重合温度	°C	50	50	50	50	50
重合圧力	kg/cm <sup>2</sup> G	10	10	10	10	10
重合時間	min	25	25	25	25	25
<b>第2段重合(低分子量)</b>						
エチレン量	kg/hr	3.0	2.8	3.2	2.8	2.8
コモノマー量	l/hr	0.36	3.5	0	3.4	3.5
コモノマー種類	-	アツソ-1	アツソ-1	-	アツソ-1	アツソ-1
水素量	Nl/hr	90	50	70	40	50
重合温度	°C	80	65	80	65	65
重合圧力	kg/cm <sup>2</sup> G	10	10	10	10	10
重合時間	min	40	40	40	40	40

[0030]

【表11】

## 2段重合品の物性(2)

項目	単位	実施例				
		1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
<高分子量成分A>						
極限粘度	$\eta_1$ dl/g	20	20	20	20	20
密度	$d_1$ $\text{g}/\text{cm}^3$	0.923	0.923	0.923	0.923	0.923
組成比	$X_1$ wt%	15	15	9	9	40
<低分子量成分B>						
極限粘度	$\eta_2$ dl/g	1.4	1.4	2.0	2.0	1.4
密度	$d_2$ $\text{g}/\text{cm}^3$	0.956	0.921	0.957	0.920	0.921
組成比	$X_2$ wt%	85	85	91	91	60
TREF面積比	$S$	—	0.40	2.88	0.07	1.46
$S_1$ (計算値)	—	—	0.87	5.00	0.58	3.68
25°C DSC可溶分 W	wt%	1.13	12.7	0.48	9.86	12.7
$W_1$ (計算値)	wt%	3.08	24.4	1.26	17.2	24.4
<ポリエチレン組成物>						
極限粘度	$\eta$ dl/g	4.20	4.21	3.64	3.65	8.80
HLMFR	$\text{g}/10\text{min}$	5.9	5.7	6.0	5.8	1.4
密度	$d$ $\text{g}/\text{cm}^3$	0.951	0.921	0.954	0.920	0.922
N-値	—	2.39	2.37	2.22	2.20	2.62
引張降伏強さ YTS	$\text{kgt}/\text{cm}^2$	280	140	290	130	130
引張衝撃値 TIS	$\text{kgt}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$	740	NB	700	NB	NB
タイヤ+1衝撃値 IIS (-40°C)	$\text{kgt}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$	70	NB	75	NB	NB
カーバソルト MT	g	66	65	61	60	80
ダイカル比 DSR	—	2.0	2.0	2.0	2.0	1.9
ESCR(定ひずみ、 $F_{50}$ )	hr	250	>1000	150	>1000	>1000

[0031] 前記各表の中で特に重要な関係をプロットして図2～図4に示した。これらの結果から、本発明のポリエチレン組成物は、同じHLMFRを示す市販品などに比べて、MT、DSRおよびIIS(-40°C)が優れていることが明かである。従って、溶融弾性、流動特性、機械的特性等に優れ、特に低温時の機械的特性に優れたポリエチレン組成物であることがわかる。

[0032]

【発明の効果】本発明のポリエチレン組成物は、溶融弾性、流動特性、機械的特性等のバランスに優れた分子量分布の極めて広い組成物であり、具体的には次の特徴を有す。

する。

(1) 低温アイソット衝撃値などの低温時の機械的特性、耐寒性に優れている。

(2) メルテンション、ダイスウェル比等の溶融弾性および流動特性に優れているため、高速成形性などの成形加工性が良好である。

上記の長所を有する結果、各種フィルム、シート、パイプ、中空容器、各種被覆材料、充泡材料等に使用されるが、特に溶融弾性が著しく優れているため、ガソリンタンク等の大型中空容器用組成物として有用である。

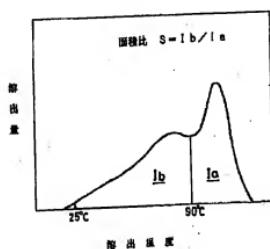
【図面の簡単な説明】

31

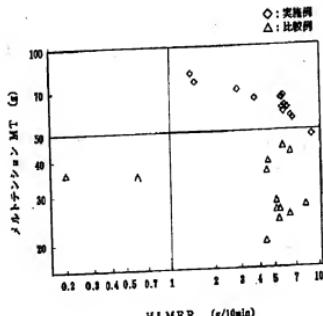
【図1】連続昇温溶出分別法(TREF)による溶出温度-溶出量の関係を示す図である。

【図2】ハイロードメルトフロー率(HLMFR)-メルトテンションの関係を示す図である。

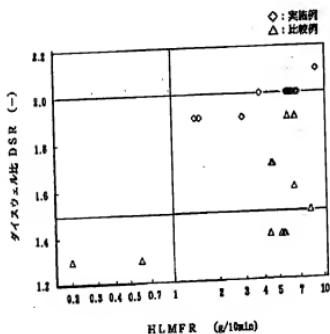
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

